

(16)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06313019 A**

(43) Date of publication of application: 08 . 11 . 94

(51) Int. Cl

C08F299/00
C04B 26/06
C08F220/18
// C08L 33/10

(21) Application number: **05102235**

(22) Date of filing: 28 . 04 . 93

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **NONAKA SHINICHI**
FUJITA SACHIKO
MITANI TOMOMASA

(54) **RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF**
ARTIFICIAL MARBLE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, containing a resin syrup containing an acrylic or a methacrylic acid ester-based monomer and polymer as components and fine powder of a cross-linked polymer, excellent in water resistance and preservation stability and useful as artificial marble, etc.

CONSTITUTION: This resin composition consists essentially of (A) an acrylic or a methacrylic acid ester-based polymer and an acrylic or a methacrylic acid

ester-based monomer and (B) fine powder of a cross-linked polymer. Furthermore, the component (A) has 95-25wt.% content of the acrylic or methacrylic acid ester-based polymer and the component (B) is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the acrylic or methacrylic acid ester-based monomer in this composition. The secondary particle diameter is 5-50 μ m and the blending ratio of the component (B) is 5-45 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (A). (C) An inorganic filler and (D) a curing catalyst are preferably blended in addition to the components (A) and (B).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

16

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313019

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|----------|----|--------|
| C 0 8 F 299/00 | MRN | 7442-4 J | | |
| C 0 4 B 26/06 | | | | |
| C 0 8 F 220/18 | MLY | 7242-4 J | | |
| // C 0 8 L 33/10 | LHU | 7921-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-102235

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 野中 眞一

大阪府大津市条南町4-17

(72)発明者 藤田 幸子

大阪府堺市毛穴町324-96

(72)発明者 三谷 俱正

大阪府和泉市緑ヶ丘70-9

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 樹脂組成物および人工大理石の製造方法

(57)【要約】

【構成】 メタクリル酸エステル系単量体中にメタクリル酸エステル系重合体を溶解した樹脂シラップに、メタクリル系単量体を乳化重合して得られる架橋重合体微粉末を低収縮化剤兼増粘剤として使用。

【効果】 クラック防止効果、外観特性、増粘安定性および耐水性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) クリル酸エステル系重合体および (メタ) クリル酸エステル系単量体を必須成分とする樹脂シラップ (A) と、架橋重合体微粉末 (B) とを必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 架橋重合体微粉末 (B) が、乳化重合して得られるものである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 架橋重合体微粉末 (B) の二次粒子径が 5 ～ 5 0 μm である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 架橋重合体微粉末 (B) の配合割合が、樹脂シラップ (A) 1 0 0 重量部に対して 5 ～ 4 5 重量部である請求項 2 または 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 架橋重合体微粉末 (B) が、(メタ) クリル系単量体を乳化重合して得られるものである請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 樹脂シラップ (A) 中の (メタ) クリル酸エステル系重合体の含有率が 9 5 ～ 2 5 重量% である請求項 1 ～ 5 の何れか 1 つに記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 更に、無機充填材 (C) および硬化触媒 (D) を含有する請求項 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の樹脂組成物を加熱加圧硬化せしめることを特徴とする人工大理石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は人工大理石用として有用な樹脂組成物、ならびに耐水性および保存安定性に優れたシンクやバスタブなど耐水性が要求される用途において有用なる人工大理石を製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 周知のように、アクリル系人工大理石は、メタクリル酸エステル系単量体を 1 0 ～ 4 0 % 予備重合するか、あるいはメタクリル酸エステル系単量体にメタクリル酸エステル系重合体を溶解した、所謂樹脂シラップに水酸化アルミニウム等の無機充填材を配合して混練した後、その混合物を型に注入して硬化せしめる方法、押し出し成形する方法、或いは樹脂シラップに硬化剤、無機充填材、酸化マグネシウムのごとき増粘剤を加え増粘させ加熱加圧成形法等により製造する方法が知られている。特に、加熱加圧成形法は生産性に優れるために広く用いられている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記アクリル系人工大理石は、メタクリル酸エステル系単量体の加熱硬化時に硬化収縮し易い性質の為に、成形時の脱型不良や成形品の割れ、反り、変形等を招来するという課題を有する他、加熱加圧成形法等の量産成形法において増粘剤として酸価マグネシウムを添加した場合には、組成物中の水分含有率が高くなり成形時の粘度が安定しないこと、増粘中の黄変等の着色が生じ成形物の美観を損なうこと、および成形物の耐水性が低下すること等の課題を

有するものであった。

【0 0 0 4】 本発明が解決しようとする課題は、硬化収縮による成形品の割れ、反り、変形を防止でき、特に加熱加圧成形等の量産成形法において増粘性と成形性に優れ、更に成形物の美観と耐水性に優れる樹脂組成物、および該組成物を加熱加圧成形して美観および耐水性に優れる人工大理石を提供することにある。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、メタクリル酸系の樹脂シラップに低収縮化剤、および増粘剤として、架橋重合体微粉末を配合することにより、上記課題が解決できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0 0 0 6】 即ち、本発明は (メタ) クリル酸エステル系重合体および (メタ) クリル酸エステル系単量体を必須成分とする樹脂シラップ (A) と、架橋重合体微粉末 (B) とを必須成分とすることを特徴とする樹脂組成物、および、該樹脂組成物を加熱加圧硬化せしめることを特徴とする人工大理石の製造方法に関する。

【0 0 0 7】 本発明で用いる (メタ) クリル酸エステル系重合体および (メタ) クリル酸エステル系単量体を必須成分とする樹脂シラップ (A) は、(メタ) クリル酸エステル系重合体を (メタ) クリル酸エステル系単量体中に溶解したものであってもよいし、また、(メタ) クリル酸エステル系単量体を必須とする単量体成分を 1 0 ～ 4 0 % 予備重合したもの、或いはこの予備重合したものに更に単量体成分を加えて固形分含有量を整えたものであってもよい。また、樹脂シラップ中の固形分含有量、即ち (メタ) クリル酸エステル系重合体の含有量は特に限定されるものではないが、通常 9 5 ～ 2 5 重量% であることが好ましく、なかでも樹脂シラップ (A) 中の固形分含有率低下に伴う低粘度化と、固形分含有率の上昇に伴う低収縮性向上効果とのバランスに優れる点から 3 5 ～ 7 5 重量% であることが好ましい。

【0 0 0 8】 上述した (メタ) クリル酸エステル系重合体は、例えば (メタ) クリル酸メチル、(メタ) クリル酸エチル、(メタ) クリル酸プロピル、(メタ) クリル酸イソプロピル、(メタ) クリル酸ブチル、(メタ) クリル酸イソブチル、(メタ) クリル酸シクロヘキシル等の (メタ) クリル酸エステル類の中から選ばれた 1 種以上の (メタ) クリル酸エステルを必須成分とし、必要により上記 (メタ) クリル酸エステル類と共重合可能な他の重合性単量体を併用し、該単量体混液を重合して得られる物が挙げられる。

【0 0 0 9】 該共重合可能な重合性単量体として例えば、官能性単量体である、ヒドロキシエチル (メタ) クリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) クリレート、ヒドロキシブチル (メタ) クリレート等が使用可能である。更にその他の (メタ) クリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、(メタ) クリル酸、アクリル酸、スチ

レン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、パラメチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類等を併用してもよい。

【0010】これらの中でも、特に成形物の耐候性に優れる点から（メタ）クリル酸エステル類の中から適宜選択された1種以上の（メタ）クリル酸エステルの重合体、或いは（メタ）クリル酸エステル類の中から適宜選択された1種以上の（メタ）クリル酸エステルと（メタ）クリル酸との共重合体が好ましい。

【0011】樹脂シラップ中の非固形分として用いられる上述した（メタ）クリル酸エステル系単量体は、（メタ）クリル酸エステル系重合体の原料として用いるものが何れも使用でき、また、上掲したもの以外にも例えば（メタ）クリル酸アミド、炭素数1~4のアルキル基を有するマレイン酸エステル及びフマル酸エステル等が使用できる。

【0012】本発明に用いられる、架橋重合体微粉末（B）は、本発明において優れた低収縮性を発現せしめる必須の成分であり、また、増粘剤としても優れた増粘効果を発現せしめるものであって、特に限定されるものではなく、例えば、単官能性モノマーと多官能性モノマーとを塊状重合、溶液重合、乳化重合或いは懸濁重合することによって得られるものである。

【0013】これらの中でも乳化剤の存在下、単官能モノマーと多官能モノマーとを乳化重合せしめる所謂乳化重合は、得られる樹脂粒子が適度な網目架橋構造を有し、かつ、他の重合法に比べ重合体が高分子量化し易くなって、樹脂シラップに対する難溶性が高まり優れた低収縮効果が得られる他、網目架橋骨格内に樹脂シラップ中の重合性単量体を取り込んで膨潤し易くなり、優れた増粘性および増粘安定性を示すため好ましい。

【0014】また、架橋重合体微粉末（B）は、その製造方法を問わず、その二次粒子径が5~50 μ mの範囲にあることが、その粒子表面積が増大し極めて優れた低収縮性および増粘性を発現することから好ましい。

【0015】単官能性モノマーとしては、例えばメチル（メタ）クリレート、エチル（メタ）クリレート、ブチル（メタ）クリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートの如き、各種の（メタ）クリル酸エステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルの如き、各種のビニルエステル類；あるいは、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルの如き、各種のシアノ基含有ビニル系単量体類をはじめとする、種々の重合性不飽和単量体類が挙げられる。

【0016】多官能性モノマーとしては、例えばジアリ

ルフタレート、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系単量体、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の（メタ）クリル酸エステル類が挙げられる。

【0017】これら単官能性モノマーおよび多官能性モノマーの何れにおいても（メタ）クリル酸エステル類を必須として用いた場合、成形物に極めて優れた透明性を付与することができ好ましい。

【0018】また、単官能性モノマーと多官能モノマーとの反応割合は特に限定されるものではないが、通常、両者の合計に対する多官能モノマーの割合が0.1~10重量%となる範囲が好ましく、なかでも多官能性モノマー中の2重結合が樹脂シラップと反応し易くなり、成形物の透明性が一段と向上する点から0.5~7重量%であることが更に好ましい。

【0019】乳化重合によって架橋重合体微粉末（B）を製造する際の乳化剤としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ラウリル硫酸ソーダ、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、アルキルフェニルポリオキシエチレンサルフェートソーダ塩またはアンモニウム塩などのアニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレン（またはプロピレン）アルケニル（フェニル）エーテル誘導体などの非イオン系乳化剤、スチレンスルホン酸ソーダなどのアルケニルベンゼンスルホン酸（サルフェート）塩類；（メタ）アクリル酸エステルスルホン酸（サルフェート）塩類；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのアルケニルスルホン酸（サルフェート）塩類；アリルアルキルイタコネート硫酸エステルなどイタコン酸、フマル酸、マレイン酸骨格を有する反応性乳化剤などのイオン性反応性乳化剤等、以上列記した汎用的に用いられている乳化剤であってもよいし、また、不飽和ポリエステルをアルカリで中和して得られる水溶性不飽和ポリエステルであっても良い。なかでも得られる架橋重合体微粉末の耐水性に優れ、増粘性および低収縮効果に優れる点から水溶性不飽和ポリエステルが好ましい。

【0020】水溶性不飽和ポリエステルに用いる不飽和ポリエステルは、特に限定されるものではないが、例えば2価以上のカルボン酸或いはその無水物と、2価以上のアルコールとを反応して得られるものであり、その骨格の一部にエチレン性不飽和基を有するものが挙げられる。

【0021】2価以上のカルボン酸及び2価以上のカルボン酸の酸無水物の例としてはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和二塩基酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、シクロヘキサジアンジカルボン酸、ヘク

ト酸等の飽和二塩基酸が挙げられ、2価以上のアルコールの例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール、水添ビスフェノールA/エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物、シクロヘキサジメタノール、ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

【0022】2価以上のカルボン酸或いはその無水物と、2価以上のアルコールとを反応させる際の条件は特に限定されないが、通常、2価以上のアルコール1モルに対して2価以上のカルボン酸或いはその無水物を1~2モルとなる範囲、中でも不飽和ポリエステルを更にアルカリと反応させて乳化剤とした場合の乳化力に優れる点から1.5~2モルとなる範囲で反応させる。反応温度は特に限定されないが、2価以上のカルボン酸が酸無水物である場合は付加反応であるので反応開始時において80℃以上に加熱する事が好ましい。その後は発熱反応であるので80~210℃に成るように温度を調節し反応を行なう。また、2価以上のカルボン酸が酸無水物でない場合は、脱水反応であるので120℃以上に加熱し反応を開始させ、その後は吸熱反応であるので、120~210℃になるように温度を調節し反応を行なうことが好ましい。

【0023】この様にして得られる不飽和ポリエステルは、その末端にカルボキシ基を有するものであるが、その酸価が20~300 (mg KOH/g) のものが乳化力が優れる為好ましい。また、この不飽和ポリエステルの分子量は、通常、400~9000の範囲、中でも重合性不飽和単量体への溶解性が優れる点から1000~3000の範囲が好ましい。

【0024】次いで、不飽和ポリエステルにアルカリを反応せしめ、アルカリ塩を形成させて乳化剤である水溶性不飽和ポリエステルとする。ここで用いるアルカリとしては、特に限定されず水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の炭酸塩、若しくはトリエチルアミン等の有機アミン及びアンモニア等が挙げられるが、次工程である乳化重合終了後にアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属若しくはトリエチルアミンの除去工程が不必要である点からアンモニアが好ましい。

【0025】アルカリの使用量は特に限定されるものではなく、pH 7.0~9.5程度に成るように適宜用いることが好ましい。

【0026】架橋重合体微粉末(B)を乳化重合によって製造する場合の具体的な方法としては、上述した乳化剤の存在下、単官能性モノマーおよび多官能性モノマーを乳化重合し、次いで乾燥する方法が挙げられる。更に

具体的には、例えば上記不飽和ポリエステルに、重合性不飽和単量体を加え、イオン交換水とアルカリを加え、pHを上記した範囲になる様に調節した後、60~100℃に加熱し、更に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、水溶性アゾ化合物の如き触媒を添加して重合を行ない、次いで乾燥する方法が挙げられる。

【0027】重合終了時においては、得られた重合体は粒径0.01~2μm、好ましくは0.05~0.9μmのエマルジョンである。このエマルジョンの粘度は1~30,000cpsであり、その固形分は通常、10~65重量%、好ましくは次工程の乾燥が容易である点から20~50重量%であることが好ましい。

【0028】また、この重合時において乳化剤と、単官能性モノマー及び多官能性モノマーの合計との使用割合は、特に限定されないが、架橋重合体微粉末として使用した際の本発明の效果に著しく優れる点から、重量基準で乳化剤/モノマー成分=1/99~40/60であることが好ましい。

【0029】本発明においては上述した重合に次いで、重合体を乾燥して粉末とするが、乾燥の方法としては例えば粉霧乾燥、凝集沈澱法、フリーズドライ法、スラードライ法等が挙げられる。これらの中でも特に、処理工程が少なく、二次粒子径を細かくでき、更に該二次粒子径の粒径分布がシャープになる点から粉霧乾燥することが好ましい。

【0030】この粉霧乾燥は、具体的には60~200℃の温度で、例えば回転円盤型アトマイザー、圧力ノズル型アトマイザー、二流体ノズル型アトマイザーの装置により乾燥される。

【0031】この様にして得られた粉末の二次粒子径の平均は小さいものほど低収縮性及び増粘性に優れ、特に限定されないが5~50μmであることが好ましい。

【0032】架橋重合体微粉末(B)の使用量としては、特に限定されるものではないが、使用量が多くなるほど低収縮効果及び増粘効果が向上し、また、一方使用量が少なくなるほど粘度が低減され作業性が良くなる傾向にあり、これらのバランスに優れる点から前記した樹脂シラップ(A)100部に対して、5~45部なる範囲内が好ましい。

【0033】本発明において、更に成形物の強度を高める場合、或いは人工大理石とする場合には無機充填剤(C)を配合することが好ましい。無機充填剤(C)としては特に限定される物ではないが、例えば、炭酸カルシウム、クレー、アルミナ粉、珪石粉、タルク、硫酸バリウム、シリカ粉、ガラス粉、ガラスビーズ、マイカ、ケイ酸マグネシウム、クリストバライト、水酸化マグネシウム、石英粉、溶融シリカ粉、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、珪砂、塞水石、大理石屑、碎石等があげられ、中でも硬化時の深み、半透明性を与える水酸化アルミニウム、ガラス粉等が好ましい。その添加量

は、樹脂シラップ(A) 100重量部に対して、150～350重量部が好ましい。

【0034】充填剤として用いられる、前記した水酸化アルミニウムとしては、たとえば、昭和電工(株)製の「ハイジライト H-100、H-310もしくはH-320」；または日本軽金属(株)製の「BW-153」などが特に代表的なものであり、その粒径としては、特に制限こそ無いが、1～100 μ mなる範囲内が適切である。

【0035】本発明に使用する硬化触媒(D)はジクミルパーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシアセテートまたは*t*-アミルパーオキシオクトエートなどの如き、各種の過酸化化合物などであり、これらは単独使用でも2種以上の併用でも良いことは、勿論である。

【0036】当該硬化触媒(D)の使用量としては、樹脂シラップ(A) 100重量部当たり、0.5～3.0部なる範囲内が適切である。本発明の樹脂組成物は、前述した樹脂シラップ(A)、架橋重合体微粉末(B)を必須成分とし、更に、大理石様とし、生産性向上のため無機充填剤(C)および硬化触媒(D)を混練することにより、容易に得ることができる。また、必要によっては、そのほかにも、ジビニルベンゼン、エチレングリコール・ジ(メタ)アクリレートまたはトリメチロールプロパン・トリ(メタ)アクリレートの如き、各種の多官能単量体類、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウムの如き、各種の離型剤類、着色剤類、ガラス繊維、アスベスト、アルミナフィスカーまたは有機繊維の如き、各種の補強材、各種カップリング剤などを用いることが出来る。さらに、分子中にカルボキシル基を有するビニル系樹脂を用いる場合には、増粘剤として酸化マグネシウム等の金属酸化物を併用することも可能である。

【0037】混練は、通常用いられている混練機、例えば、ニーダー、ミキサー、ロールミル、スクリュウ型押し出し機等を用いて、常温または硬化温度未満の加温下で行うことができる。

【0038】この様にして得られる本発明の樹脂組成物は特にその用途が限定されるものでなく、極めて広範な用途において用いることができるが、無機充填剤(C)を併用する場合には、人工大理石として、アクリル系人工大理石固有の美観、透明性(質感)を損なうことなく、従来の注型法等によって得られる成形品と同等以上の高級な外観性を有するものが得られる。

【0039】即ち、本発明の人工大理石の製造法は、詳述した無機充填剤(C)を含む樹脂組成物を加熱加圧硬化せしめることによって得られるものであり、例えば、混練して得られた樹脂組成物を、(メタ)クリル酸エス

テル類の透過しないフィルムに包んで、バルク状あるいはシート状の形状に整えて、常温または硬化温度未満の加温下で熟成して用いる方法が挙げられる。この場合25℃～40℃の範囲で、24時間以上放置した混練物は、非粘着性の塊(BMC)となる。該非粘着性の配合物(BMC)を、40～180℃なる範囲内、好ましくは、100～130℃なる範囲内の温度に加温された金型に入れ、10～200kg/cm²なる圧力下で、1～60分間程度、加熱加圧成形せしめたのちに製品を取り出す。また、成形材料の組成内容や成形品形状、大きさ等の条件の違いにより、適時条件を選択する必要がある。

【0040】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により、一層具体的に説明する。以下において、「部」および「%」とあるのは、特に断りの無い限り、すべて「重量部」を意味するものとする。それぞれの実施例は、本発明の単なる一実施様態を示すのみのものであって、本発明を、特に、これらのみに限定するものではない。

【0041】参考例1〔(メタ)クリル酸エステル系重合体(a)の合成〕

攪拌機、温度計、還流コンデンサーを付した5リットルセパラブルフラスコにイオン交換水2500g、NaN₂O₂0.213g、ポリアクリル酸(日本純薬社製「ジュリマーAC-10H」)18.8gを入れ攪拌し、窒素気流中で60℃まで加熱する。これに、メチル(メタ)クリレート1250g、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン7.5g、重合開始剤として*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)(日本油脂社製「パーブチルO」)12.5gの混合液を投入する。攪拌速度を200rpmにして、温度を80℃に保つ。3時間後、比重が1.13以上になったのを確認後、さらに3時間加熱攪拌する。反応中、ブロッキング等の不都合は生じなかった。冷却後、200メッシュの濾布で濾過、水洗後乾燥(40℃、10時間その後40℃で24時間真空乾燥)し、パール状のポリマーを得た。GPCによる分子量測定の結果Mn=32000であった。

【0042】参考例2〔(メタ)クリル酸エステル系重合体(b)の合成〕

メチルメタクリレート1250gのうち37.5gをメタクリル酸に置換した以外は参考例1と同様にしてパール状のポリマーを得た。酸価は19.5(KOHmg/g)であった。

【0043】

参考例3〔架橋重合体微粉末(B-1)の調製例〕

イソフタル酸の1モルと、1,6-ヘキサジオール2モルとを、窒素気流中、215℃において12時間反応させ、次いで、無水マレイン酸の2モルを加えて、150℃において5時間反応させた処、酸価が150(KOHmg/g)で、かつ、水酸基価が0(KOHmg/g)

g) なる不飽和ポリエステルを得た。

【0044】しかるのち、この不飽和ポリエステルの20gを、メチルメタクリレートの300gに溶解せしめて、2リットルのフラスコに入れた。次いで、攪拌しながら、イオン交換水の1,150gと、25%アンモニア水の4gとを投入した処、乳濁液となり、そのpHは7.8であった。

【0045】しかるのち、窒素気流中、過硫酸アンモニアの0.4gと、イオン交換水の50gとからなる触媒溶液を、4時間に亘って滴下し、さらに2時間の反応を10 継続させて、この反応を終了した。

【0046】ここに得られたエマルジョンは、不揮発分が25.5%なるものであった。次いで、このエマルジョンを、ニロ・アトマイザー社製のスプレー・ドライヤーにより噴霧乾燥せしめた処、コールター・カウンターTA-II型〔(株)日科機製〕にて測定された平均粒径が18.2 μ mなる粉末が得られた。

【0047】

参考例4〔架橋重合体微粉末(B-2)の調製例〕
スチレンの使用量を30g使用し、かつ、メチルメタクリレートの使用量を270gに変更した以外は、参考例1と同様にして、目的とする架橋重合体を得た。当該部分架橋重合体の平均粒径は21.1 μ mであり、そして、屈折率は1.55であった。

【0048】実施例1

参考例1で得られたポリメチルメタクリレート40部とメチルメタクリレート60部とを混合溶解したシラップ100部に対し、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、硬化剤トリゴノックス121-50(化薬アクゾ製品t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート50%溶液)2部、水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製のハイジライト H-100/H-310=3/2)250部を配合し、プラネタリーミキサー(株)井上製作所製品)を用いて、10分間混練した後、更に低収縮化剤及び増粘剤として参考例3の架橋重合体微粉末(B-1)を15部添加して5分間混練を行った。つぎに、この混練物を24時間、25℃で放置し、ゴム粘土状の感触を有する樹脂組成物(BMC)を得た。

【0049】次いで、この混合物850gを、300×300×8(mm)なるサイズの金型の中に投入し、温度115℃、圧力100トン、加圧時間5分間の条件下

でプレス成形を行い、300×300×5(mm)の平板成形板形状の人工大理石を得た。この成形板を用い、表面質感の評価を行った。

【0050】また、200×200×40(mm)(縦×横×高さ)の箱型リブ・ボス付き金型を用い、温度115℃、圧力100トンでプレス成形して人工大理石とし、そのときクラックが生じるか否かでクラック性を評価した。

【0051】さらに、耐水性として煮沸試験を90℃で100時間行った。それぞれの評価結果を第1表に示す。

【0052】実施例2

参考例2によって得られた熱可塑性重合体を使用する以外は、実施例1と同様にしてゴム粘土状の樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして人工大理石とし評価も実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0053】実施例3

参考例1の重合体40部、参考例4の架橋重合体微粉末(B-2)15部を使用すること以外、実施例1と同様に、樹脂組成物を得、同様に人工大理石として評価を行った。結果を第1表に示す。

【0054】実施例4

参考例2の重合体40部、参考例4の部分架橋重合体微粉末15部を使用すること以外、実施例1と同様に、樹脂組成物を得、同様に人工大理石として評価を行った。結果を第1表に示す。

【0055】比較例1

参考例1の重合体40部をメチルメタクリレート60部に溶解させ、更に分子量60000のポリメチルメタクリレートを15部混合溶解した。それ以外は、実施例1と同様に配合する。しかし、この樹脂組成物は粘着性があり、増粘もほとんどせず、プレス用コンパウンドとしては、用いることはできなかった。

【0056】比較例2

参考例2の重合体40部に対して、メチルメタクリレート60部、酸化マグネシウム1.5部を混合し、他は実施例1と同様に混合混練した。熟成時間は約3日を用し非粘着性の樹脂組成物を得ることができた。実施例1と同様に人工大理石として評価した結果を第1表に示す。

【0057】

【表1】

第 1 表

| | 増粘性 | 耐水性 | 質 感 | 成 形 性 |
|-------|-----------|------------|------------------|-------------------|
| 実施例 1 | 非粘着 ○ | 変化無 | 半透明、光沢良好 むら無し | クラック無し 流動性良好 |
| 実施例 2 | 非粘着 ○ | 変化無 | 半透明、光沢良好 むら無し | クラック無し 流動性良好 |
| 実施例 3 | 非粘着 ○ | 変化無 | 半透明、光沢良好 むら無し | クラック無し 流動性良好 |
| 実施例 4 | 非粘着 ○ | 変化無 | 半透明、光沢良好 むら無し | クラック無し 流動性良好 |
| 比較例 1 | 粘着有り × | | | |
| 比較例 2 | 非粘着 ○ | わずかに 白化 | わずかに黄変 光沢良好 | リブ部にクラック 流動性良好 |

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】本発明の人工大理石用樹脂組成物は、低収縮性に優れるため成形時のクラックが無く、かつ、加熱加圧成形法において優れた増粘性、即ちMgO増粘等に見られる着色（黄変）がない所謂外観特性、及び増粘後の粘度の安定性、に優れるという効果を奏する他、成形物の耐水性も向上する。

【 0 0 5 9 】 また、架橋重合体微粉末（B）を形成する 30

モノマー成分として（メタ）クリル酸エステル系単量体を用いた場合には、さらに優れた透明性をも付与することができる。

【 0 0 6 0 】 更に、本発明によって得られた人工大理石は、上述した種々の特性を兼備する他、アクリル系人工大理石固有の美観、透明性（質感）を損なうことなく、従来の注型法等によって得られる成形品と同等以上の高級な外観性を有する。